Über Molybdänsäure-Brenzkatechin-Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Friedrich Gaisser
aus Schramberg

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Leipzig ▫ Verlag von Leopold Voss ▫ 1919

Von der Fakultät angenommen am 12. Dezember 1918

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. 603

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553613_0151

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **R. F. Weinland,**

auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit unternahm, für die vielfache Anregung und liebenswürdige Unterstützung mit Rat und Tat bei derselben meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erlaube ich mir, dem Vorstande des Chemischen Instituts

Herrn Professor Dr. **W. Wislicenus**

für das mir jederzeit entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen herzlichst zu danken.

Desgleichen weiß ich mich

der **Ampère-Gesellschaft m. b. H.,**

Fabrik Rhina bei Murg in Baden, für das mir in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellte Ausgangsmaterial an Molybdänsäure zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Einleitung.

Die Koordinationslehre wurde von WERNER bekanntlich auf Grund von Beobachtungen an Metallammoniakverbindungen aufgestellt. Einer der schönsten Erfolge dieser Lehre ist, daß sie auch für gewöhnliche Ammoniumsalze und besonders auch für die Sauerstoffsäure gültig ist.

Es war immer schon aufgefallen, daß die an Sauerstoff reichsten Sauerstoffsäuren, unabhängig von der Wertigkeit des die Sauerstoffatome tragenden Elements, vier Atome Sauerstoff enthalten. Nur ganz wenige enthalten sechs bzw. fünf Sauerstoffatome. Der Sauerstoff kann teilweise oder ganz durch Schwefel ersetzt sein.

Diese vier Sauerstoffatome findet man bei Säuren von vier-, fünf-, sechs- und siebenwertigen Elementen. Die folgende Liste enthält einige solcher Säuren bzw. Salze derselben:

1. Bei vierwertigen Elementen:

$CO_4(CH_3)_4$; $\overset{IV}{Si}O_4\overset{I}{Me}_4$; $SnS_4Na_4 + 12H_2O$.
Orthokohlensäureester — Orthosilikate — Na-Orthosulfostanat

2. Bei fünfwertigen Elementen:

$\overset{I}{P}O_4Me_3$; $\overset{I}{As}O_4Me_3$; $AsSO_3Na_3 + 12H_2O$;
Orthophosphate — Orthoarseniate — Natriummonosulfarseniat

$AsS_2O_2Na_3 + 11H_2O$; $AsS_3ONa_3 + 11H_2O$; $AsS_4Na_3 + 8H_2O$;
Natriumdisulfoarseniat — Natriumtrisulfoarseniat — Natriumsulfoarseniat

$\overset{I}{V}dO_4Me_3$; $Nb(Ta)\overset{I}{O}_4Me_3$.
Orthovanadinat — Orthoniobat (tantalat)

3. Bei sechswertigen Elementen:

$\overset{I}{S}O_4Me_2$; $\overset{I}{S}SO_3Me_2$; $\overset{I}{Se}O_4Me_2$; $\overset{I}{Cr}O_4Me_2$; $\overset{I}{Mo}O_4Me_2$;
Sulfate — Thiosulfate — Selenate — Chromate — Molybdänate

$\overset{I}{W}O_4Me_2$; $\overset{I}{Fe}O_4Me_2$; $\overset{I}{Mn}O_4Me_2$; $\overset{I}{Ru}O_4Me_2$; $\overset{I}{Os}O_4Me_2$.
Wolframate — Ferrate — Manganate — Rhutaniate — Osmiate

4. Bei siebenwertigen Elementen:

$$\overset{I}{ClO_4}Me; \quad \overset{I}{JO_4}Me; \quad \overset{I}{MnO_4}Me; \quad \overset{I}{RuO_4}Me.$$

Perchlorate Perjodate Permanganate Perruthenate

Die diesen Säuren zugrunde liegenden Oxyde bzw. Sulfide lagern jeweils soviel Moleküle Wasser bzw. Schwefelwasserstoff an, daß die entstehende Säure vier Atome Sauerstoff bzw. Schwefel enthält. Dies sind bei vierwertigen Elementen zwei Moleküle Wasser, bei fünfwertigen eineinhalb Moleküle Wasser, bei sechswertigen ein Molekül Wasser und bei siebenwertigen ein halbes Molekül Wasser.

$$CO_2 + 2H_2O; \quad \frac{P_2O_5}{2} + 1^1/_2H_2O; \quad SO_3 + H_2O; \quad \frac{Cl_2O_7}{2} + {}^1/_2H_2O.$$

Die Zahl der angelagerten Moleküle Wasser nimmt mit der Zunahme der Wertigkeit des Trägerelementes regelmäßig ab. Dies macht den Eindruck, daß das Trägerelement das Bestreben besitzt, sich mit einer bestimmten Anzahl von Sauerstoffatomen zu umgeben, wobei die obere Grenze vier ist.

Genau dasselbe ist auch bei den Metallammoniakverbindungen der Fall; nur daß die Zahl der das Zentralatom umgebenden Moleküle bzw. Säurereste dort überaus häufig sechs beträgt. Bei diesen führte dies die Koordinationslehre auf den räumlichen Grund zurück, daß das Zentralatom den Raum um sich herum gesetzmäßig auszufüllen bestrebt ist. Die Zahl der Moleküle bzw. Säurereste oder Atome, mit denen ein solches Zentralatom sich umgibt, nennt Werner die Koordinationszahl. Hierbei hat sich bei den Komplexen mit der Koordinationszahl sechs die Vorstellung, daß das Zentralatom von einem Oktaeder umgeben ist, dessen Ecken von den verschiedenen Gruppen besetzt sind, aufs beste bewährt.

Bei den Sauerstoffsäuren mit vier Sauerstoffatomen wird man hiernach annehmen müssen, daß die Zentralatome jeweils die Koordinationszahl vier besitzen. Demnach gehören sie der großen Klasse der Tetracidosalze an, zu denen z. B. die Borfluoridfluorwasserstoffsäure

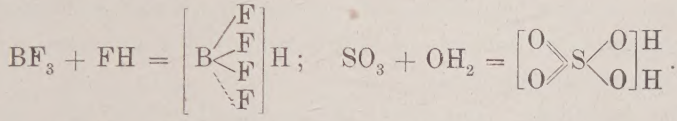
$$[BF_4]H$$

gehört. Die Bildung dieser Säure aus Borfluorid und Fluorwasserstoff und andererseits diejenige einer Sauerstoffsäure aus Oxyd und Wasser sind hiernach analoge Vorgänge:

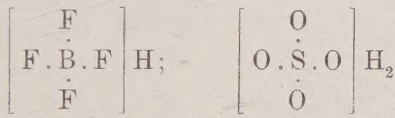
$$BF_3 + HF = [BF_4]H; \quad SO_3 + H_2O = [SO_4]H_2.$$

Im ersten Falle vereinigt sich das Borfluorid mit dem Fluoratom

der Fluorwasserstoffsäure, im letzteren Falle das Schwefelsäureanhydrid mit dem Sauerstoffatom des Wassers zu komplexen Anionen mit der Koordinationszahl vier des Zentralatoms. Im ersteren Falle geschah dies durch eine Nebenvalenz von seiten des Fluoratoms, im letzteren Falle durch eine Hauptvalenz des Sauerstoffatoms, weil dieser zweiwertig ist:



Obgleich die Zentralatome ganz verschiedene Wertigkeit besitzen, ist doch die Koordinationszahl gleich. Will man die Koordinationszahl in der Formel ausdrücken, so geschieht dies durch Punkte:

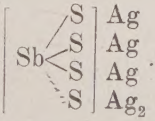


Auf diese Weise erklärt sich also die Tatsache, daß die höchsten Sauerstoffsäuren vier Atome Sauerstoff enthalten, unabhängig von der Wertigkeit des Zentralatoms, in einfacher Weise.

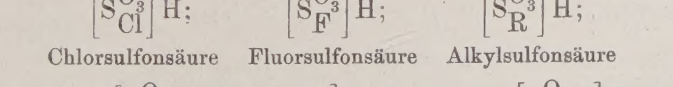
Aber auch dreiwertige Elemente bilden zwar nicht Sauerstoffsäuren, aber Thiosäuren mit der Koordinationszahl vier. Hierher gehört das Mineral Stephanit:

$$Sb_2S_3 . 5\,Ag_2S.$$

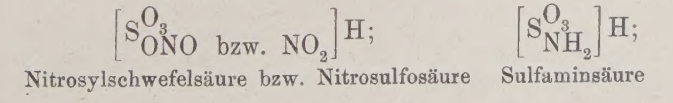
Dieser stellt ein basisches Sulfantimonit vor, seine Konstitution entspricht folgender Formel:



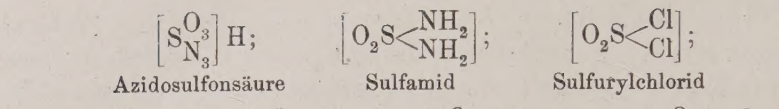
Wie bei den Metallammoniakverbindungen bei Änderungen des Komplexes die Koordinationszahl erhalten bleibt, so ist dies auch bei den Sauerstoffsäuren der Fall, und zwar können die Sauerstoffatome durch die verschiedenartigsten Atome oder Gruppen ersetzt sein, wie folgende Fälle zeigen:



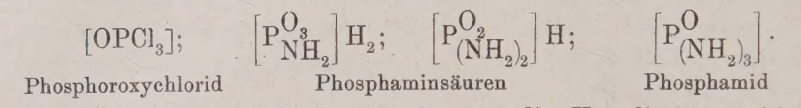
Chlorsulfonsäure — Fluorsulfonsäure — Alkylsulfonsäure



Nitrosylschwefelsäure bzw. Nitrosulfosäure — Sulfaminsäure



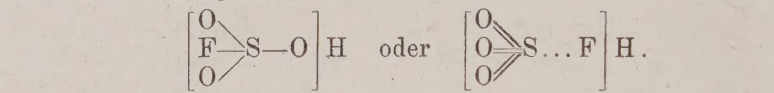
Azidosulfonsäure Sulfamid Sulfurylchlorid



Phosphoroxychlorid Phosphaminsäuren Phosphamid

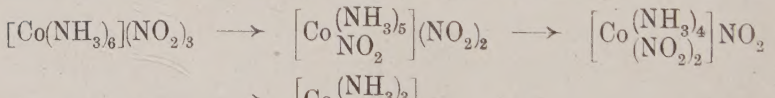
Bei allen diesen Verbindungen beträgt die Koordinationszahl des Zentralatoms vier, mögen sie mehrbasische oder einbasische Säuren oder Nichtelektrolyte sein.

Bei den Säuren vom Typus der Fluorsulfonsäure läßt sich nicht sagen, ob das Wasserstoffatom seine Hauptvalenz an ein Sauerstoffatom, das nur mit einer Hauptvalenz an den Schwefel gebunden ist, oder an das Fluoratom, das dann nur mit einer Nebenvalenz an den Schwefel gekettet wäre, absättigt:



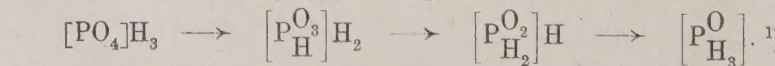
Hieraus ergibt sich, daß man bei komplexen Anionen die dissoziierenden Wasserstoff- oder Metallatome, die sich nach WERNER in indirekter Bindung befinden, die Stelle des Zusammenhangs mit dem Komplex nicht feststellen kann.

Wenn bei den Metallammoniakverbindungen ein Ammoniakmolekül aus dem Kation austritt, und dafür nicht das Molekül einer dem Ammoniak entsprechenden Verbindung wie Pyridin, Wasser usw. eintritt, so rückt aus dem Anion ein Säurerest in den Komplex ein und tritt damit in direkte nichtionogene Bindung:



Trinitrotriaminkobalt

Wenn die Sauerstoffsäuren den Metallammoniakverbindungen entsprechen, dann muß bei ihnen mit dem Austritt eines Sauerstoffatoms jeweils ein Wasserstoffatom aus dem Kation in das Anion einrücken. Dies ist bei der Phosphorsäure der Fall:



Phosphorsäure dreibasisch Phosphorige Säure zweibasisch Unterphosphorige Säure einbasisch

[1]) Diese Verbindung ist nicht bekannt, wohl aber organische Derivate, wie z. B. das Triäthylphosphinoxyd: $O{=}P(C_2H_5)_3$.

Aber nicht bei allen Sauerstoffsäuren findet mit dem Austritt von Sauerstoff eine solche Einwanderung von Wasserstoffatomen statt und zwar dann nicht, wenn das betreffende Element Verbindungen mit niedrigerer Koordinationszahl zu bilden vermag, sonst müßte z. B. die schweflige Säure eine einbasische Säure folgender Konstitution sein:

$$\left[S\begin{matrix}O_3\\H\end{matrix}\right]H\,.$$

Aber die Alkalisulfite verhalten sich wie Salze, die in drei Ionen gespalten sind, die schweflige Säure ist demnach zweibasisch. Ebenso tritt bei dem Austritt eines Sauerstoffatoms aus der Überchlorsäure das Wasserstoffatom nicht in den Komplex ein, denn die entstehende Verbindung ist wieder eine Säure. Auch die durch weiteren Austritt von Sauerstoff entstehenden Verbindungen sind Säuren.

Dagegen verhält sich die Kohlensäure, bei der der Kohlenstoff die Koordinationszahl drei hat, wie die Phosphorsäure:

$$[CO_3]H_2 \quad \succ \quad \left[C\begin{matrix}O_2\\H\end{matrix}\right]H \quad \succ \quad \left[C\begin{matrix}O\\H_2\end{matrix}\right].$$

Kohlensäure — Ameisensäure — Formaldehyd

Auf Grund von dieser Vorstellung der Sauerstoffsäuren läßt sich für diese eine systematische Benennung durchführen. Hierbei wird, wie nach der Wernerschen Bezeichnungsweise überhaupt, Einwertigkeit durch den Vokal a, Zweiwertigkeit durch o, Dreiwertigkeit durch i, Vierwertigkeit durch e, Fünfwertigkeit durch an, Sechswertigkeit durch on, Siebenwertigkeit durch in gekennzeichnet. Hiernach ist:

Kieselsäure = Tetraoxo-silice-säure,
Phosphorsäure = Tetraoxo-phosphoran-säure,
Schwefelsäure = Tetraoxo-sulfuron-säure,
Chromsäure = Tetraoxo-chromon-säure,
Überchlorsäure = Tetraoxo-chlorin-säure,
Fluorsulfonsäure = Fluoro-trioxo-sulfuron-säure,
Sulfamid = Dioxo-diamino-schwefel,
Kohlensäure = Trioxo-carbone-säure,
Borsäure = Trioxo-bori-säure,
Salpetrige Säure (HNO_2) = Dioxo-nitrogeni-säure,
Sulfoxylsäure $\left(S\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)$ = Dioxo-sulfuro-säure,
Unterchlorige Säure (HClO) = Oxo-chlora-säure.

Im allgemeinen ist, wie aus dem obigen hervorgeht, die obere Grenzkoordinationszahl der Sauerstoffsäuren vier. Indessen kommen doch höhere Koordinationszahlen vor, und zwar bei einigen Sauerstoffsäuren und Sulfosalzen die Koordinationszahl sechs und bei einigen basischen Salzen die Koordinationszahl fünf. Säuren mit der Koordinationszahl sechs sind die Tellursäure und die Überjodsäure:

$$\overset{VI}{[TeO_6]}H_6\,; \qquad \overset{VII}{[JO_6]}H_5\,.$$

Die erstere Säure wird gewöhnlich

$$H_2TeO_4 + 2H_2O$$

formuliert. Indessen lassen sich die zwei getrennt geschriebenen Wassermoleküle nicht allein verflüchtigen, sondern man gelangt gleich weiter zum Anhydrid, Außerdem sitzen diese Wassermoleküle sehr fest, vor 140° entweicht kein Wasser.

Ferner besitzt das schwarzbraune Silbersalz die Zusammensetzung:

$$[TeO_6]Ag_6\,.$$

Von der Überjodsäure:

$$[JO_6]H_5$$

kennt man ein Bariumsalz, ein Silbersalz, ein Mercurisalz und ein Kupfersalz. Das Silbersalz ist braunschwarz wie das Silbertellurat.

Sulfosalze mit der Koordinationszahl sechs sind folgende Mineralien:

Argyrodit, $Ge, S_2 . 4\,Ag_2S =$

$$\begin{matrix} Ag_2 \\ \\ Ag_2 \end{matrix}\left[\begin{matrix} S & & S \\ & Ge & S \\ S & & S \end{matrix}\right]\begin{matrix} Ag \\ Ag \\ Ag \\ Ag \end{matrix};$$

Polybasit, $As_2S_3 . 9\,Ag_2S = 2\,[AsS_6]Ag_9\,.$

Zu den Verbindungen mit der Koordinationszahl fünf gehören vielleicht die als basisch bezeichneten Chromate der Zusammensetzung:

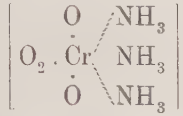
$$CrO_3 . 2\,Na_2O . 13\,H_2O; \qquad CrO_3 . 2\,CaO . 3\,H_2O\,.$$

Hiernach wären sie wie folgt zu formulieren:

$$[CrO_5]Na_4 + 13\,H_2O; \qquad [CrO_5]Ca_2 + 3\,H_2O\,.$$

In allen Sauerstoffsäuren besetzt das Sauerstoffatom, obgleich es zweiwertig ist, nur eine Koordinationsstelle. Dies ist nicht ganz selbstverständlich, da zweiwertige Säurereste, wie z. B. der der Schwefelsäure und der Oxalsäure, zwei Koordinationsstellen besetzen können. Daß ein Sauerstoffatom nur eine Koordinationstelle be-

setzt, geht aus der Zusammensetzung einer Chromverbindung hervor, die man aus der blauen ätherischen Lösung von Überchromsäure mittels Ammoniak bekommt, und welche Dioxo-peroxo-triaminchrom vorstellt:



Da das Chrom in allen seinen Ammoniakverbindungen die Koordinationszahl sechs zeigt, so können die Sauerstoffatome und ebenso die Peroxydgruppe nur je eine Koordinationsstelle besetzen.

Auch der dreiwertige Stickstoff besetzt, wie aus der Zusammensetzung des osmiansauren Kaliums

$$[OsO_3N]K$$

hervorgeht, nur eine Koordinationsstelle. Hiernach kann der Sauerstoff auch in den Sauerstoffsäuren nur eine Koordinationsstelle besetzen. Übrigens würden, wenn das Sauerstoffatom zwei Koordinationsstellen einnehmen würde, bei den Säuren mit vier Atomen und noch mehr bei denen mit sechs ganz unwahrscheinlich hohe Koordinationszahlen der Zentralatome bestehen.

Es sei noch bemerkt, daß bei den Sauerstoffsäuren unterhalb der oberen Koordinationszahlen vier und sechs alle anderen vorkommen können, da es bekanntlich Sauerstoffsäuren mit drei, zwei und einem Sauerstoffatom gibt.

Daß in einigen Sauerstoffsäuren bzw. in ihren Salzen der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzbar ist, wurde schon oben erwähnt. Dies ist besonders bei den Metallsäuren der Fall. Aber auch die Halogene, besonders das Fluor, sind hierzu imstande. Wiederum zeichnen sich hierdurch die Metallsäuren aus. So kann man in den Molybdänaten Sauerstoff durch Fluor und Chlor in äquivalenter Menge ersetzen:

$$[MoO_2F_4]H_2; \quad [MoO_2Cl_4]H_2; \quad \left[Mo\begin{matrix}O\\F_5\end{matrix}\right]H.$$

In diesen Salzen besitzt das Molybdän die Koordinationszahl sechs. Diese wird nicht überschritten, daher ist es bei Molybdänaten unmöglich, alle Sauerstoffatome durch Halogen zu ersetzen. Die Vertretbarkeit des Sauerstoffs durch Fluor zeigt sich besonders bei den Säuren der Elemente der vierten Gruppe des periodischen Systems, wo sie bei allen mit Ausnahme der Kohlensäure statt-

findet, sei es, daß es sich um Metalloide oder um Metalle handelt. Als Typus von diesen erwähne ich die Fluorsilikate:

$$[SiO_3]K_2 \longrightarrow [SiF_6]K_2 .$$

Aber auch die Reste von Sauerstoffsäuren können bei Metallsäuren Sauerstoffatome ersetzen, wenngleich nicht allzuviele derartige Fälle bekannt sind. Ich erwähne solche von Uranaten, Osmiaten, Molybdänaten und Vanadinaten:

$$\left[\begin{matrix}{}^{VI}O_2\\ U(SO_4)_2\end{matrix}\right]K_2 . 2H_2O; \quad \left[\begin{matrix}{}^{VI}O_2\\ U(CO_2)_3\end{matrix}\right](NH_4)_4 + 2H_2O;^{1})$$

$$\left[\begin{matrix}{}^{VI}O_2\\ U(NO_3)_3\end{matrix}\right]K; \quad \left[\begin{matrix}{}^{VI}O_2\\ Os(NO_2)_4\end{matrix}\right]K_2; \quad \left[\begin{matrix}{}^{VI}O_3\\ Mo(C_2O_4)\end{matrix}\right]K_2 + H_2O .$$

Ersetzt man ferner in den Sulfaten, Chromaten usw. ein Sauerstoffatom durch den Säurerest derselben Säure, so gelangt man zu den Pyrosulfaten und Polychromaten:

$$[SO_4]K_2 \longrightarrow [SO_3(SO_4)]K_2 ,$$
Kaliumpyrosulfat

$$[CrO_4]K_2 \longrightarrow [CrO_3(CrO_4)]K_2 ,$$
Kaliumbichromat

$$[CrO_4]K_2 \longrightarrow [CrO_2(CrO_4)_2]K_2 = 3CrO_3 . K_2O .$$
Kaliumtrichromat

Soviel war bisher über die Vertretbarkeit von Sauerstoffatomen in Sauerstoffsäuren bekannt.

Die vorliegende Dissertation enthält den Nachweis, daß auch ein Phenol, nämlich das Brenzkatechin, befähigt ist, Sauerstoff in Molybdänaten zu ersetzen.

Allgemeiner Teil.

In den letzten Jahren wurde nun vom Brenzkatechin gefunden, daß es zur Bildung komplexer, sehr beständiger und charakteristischer Anionen befähigt ist. So bildet es mit dem dreiwertigen Eisen das tiefrote, alkalibeständige, dreibasische Tribrenzkatechinferrianion:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_3]K_3 ^{2}),$$

und außerdem das violette Dibrenzkatechin-ferrianion:

$$[Fe(C_6H_4O_2)_2]K .^{3})$$

[1]) Ist das bekannte Uranylammoniumcarbonat, von dessen Schwerlöslichkeit man bei der Trennung des Urans von Fe, Al usw. Gebrauch macht.

[2]) Weinland u. K. Binder, *Ber. D. Chem. Ges.* **45** (1912), 148.

[3]) Weinland u. K. Binder, *Ebenda* **45** (1912), 1113.

Dieselben Anionen bildet auch das dreiwertige Aluminium und das zweiwertige Kobalt:

$$[Al(C_6H_4O_2)_3Na_3 . 7H_2O \text{ bzw. } 10H_2O; \quad [Al(C_6H_4O_2)_2]K . 5H_2O;$$ [1]

$$[\overset{II}{Co}(C_6H_4O_2)_3]K_4 . 4H_2O; \quad [Co(C_6H_4O_2)_2](NH_4)_2 .$$ [2]

Diese Verbindungen kann man auch als Ferrite, Aluminate und Kobaltoate ansehen, deren Sauerstoffatome durch Brenzkatechinreste ersetzt sind:

$$[FeO_3]K_3 \longrightarrow [Fe(C_6H_4O_2)_3]K_3;$$

Kaliumorthoferrit

$$[FeO_2]K \longrightarrow [Fe(C_6H_4O_2)_2]K;$$

Kaliummetaferrit

$$[CoO_2](NH_4)_2 \longrightarrow [Co(C_6H_4O_2)](NH_4)_2 .$$

Ammoniumkobaltoat (unbekannt)

War hiernach das Brenzkatechin imstande, den Sauerstoff in diesen einfachen Metallhydroxyden, welche Säuren vorstellen, zu ersetzen, so war dies auch bei wirklichen Metallsäuren von der Art der Molybdänsäure möglich. Wie eine diesbezügliche Untersuchung zeigte, ist dies tatsächlich bei den Molybdänaten der Fall.

Fügt man Brenzkatechin zu einer wäßrigen Lösung des gewöhnlichen käuflichen Ammoniummolybdats, dem die Formel:

$$12\,MoO_3 . 5\,(NH_4)_2O,\ 7\,H_2O$$ [3]

zukommt, so färbt sich die Flüssigkeit tiefrot und bei bestimmten Mengen Brenzkatechin (auf ein Molekül des Ammoniummolybdats sechs bis zwölf Moleküle Brenzkatechin) erhält man tiefgranatrote, große, zentimeterlange Kristalle (unregelmäßig vier oder sechsseitige Säulen mit ungleich vierseitiger, spitzer Pyramide), einer Verbindung, welche auf ein Molekül Säure einen Brenzkatechinrest und ein Molekül Ammoniak enthält. Sie erscheint als primäres Ammoniummolybdänat, in dem ein Sauerstoffatom durch einen Brenzkatechinrest ersetzt ist:

$$\left[MoO_4\right]\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}; \qquad \left[Mo\begin{matrix}O\\(C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix} + {}^1/_2\,H_2O .$$

Eine andere Konstitution kann der Verbindung wohl nicht zukommen. Zwar vermag das Brenzkatechin sowohl mit den verschiedensten einfachen Salzen, als auch mit solchen, die Brenz-

[1]) Weinland u. W. Denzel, *Ber. D. Chem. Ges.* **47** (1914), 737.
[2]) Weinland u. A. Döttinger, *Z. anorg. Chem.* **102** (1918), 223.
[3]) A. Rosenheim, *Ebenda* **96** (1916), 139.

katechin im Anion enthalten, sich zu vereinigen, wobei es die Rolle des Wassers in den Aquosalzen übernimmt, also durch eine Nebenvalenz eines Sauerstoffatoms an das Metall gebunden ist; ich erwähne von solchen Verbindungen die folgenden:

$HCOONa + C_6H_4(OH)_2 + H_2O$ [1]), $2\,HCOOK + 7\,C_6H_4(OH)_2$;

$COOK.CH_2.CH_2.COOK + 5\,C_6H_4(OH)_2 + 1\,H_2O$;

$C_6H_5.SO_3K + 1\,C_6H_4(OH)_2$;

$CaCl_2(Br_2, J_2) + 4\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,CH_3OH$ oder C_2H_5OH oder C_3H_7OH [2]);

$[\overset{II}{Co}(C_6H_4O_2)_3](NH_4)_4 + C_6H_4(OH)_2$ [3]);

$4[Co(C_6H_4O_2)_2]H_2.(C_5H_5N)_2 + C_6H_4(OH)_2$;

$\left[Al(C_6H_4O_2)_3\right]\begin{matrix}K_2\\H\end{matrix} + 3\,C_6H_4(OH)_2 + 2{,}5\,H_2O$.[1])

Aber in der vorliegenden Verbindung kann das Brenzkatechin nicht in dieser Weise an das Ammonium gebunden sein, da die Verbindung sonst ein Molekül Wasser enthalten müßte, während sie nur ein halbes Molekül besitzt. Außerdem spricht gegen diese Annahme die Farbe der Verbindung; da eine Brenzkatechinanlagerungsverbindung farblos sein müßte. Die intensive Farbe der Verbindung ist überhaupt bemerkenswert. Da die Oxalatomolybdänate farblos sind, kommt sie durch das Brenzkatechin zustande. Aber auch der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel ruft bei den Molybdänaten Färbung hervor: Das Natriummonosulfomolybdänat ist blaßgelb, das Ammoniumdisulfomolybdänat ist goldgelb und die durchaus geschwefelten Molybdänate sind tief rubinrot.

Die unverletzten Kristalle verwittern nicht über Schwefelsäure. Aus heißem Wasser läßt sich das Salz umkristallisieren. Die wäßrige Lösung ist tiefrot, sie wird durch Säuren langsam entfärbt, wobei also die Verbindung zersetzt wird. Der angesäuerten Lösung kann das Brenzkatechin mit Äther entzogen werden. Die ätherische Lösung ist bei der ersten Ausschüttlung gelblich, es scheint sich eine molybdänsaure Brenzkatechinverbindung im Äther zu lösen; man findet auch, wenn man die ätherische Lösung verdunsten läßt, zu viel Brenzkatechin. Aber auch Alkalien zerstören die Farbe der wäßrigen Lösung ebenfalls. Nach längerem Stehen kehrt aber eine tief dunkelrote Farbe wieder zurück. In Methylalkohol ist die Ver-

[1]) Weinland u. W. Denzel, *Ber. D. Chem. Ges.* **47** (1914), 2244, 2990.
[2]) Weinland u. G. Bärlocher, *Ebenda* **52** (1919), 148.
[3]) Weinland u. A. Döttinger, *Z. anorg. Chem.* **102** (1918), 223.

bindung leicht löslich, in Äthylalkohol schwer löslich. Sie läßt sich aus beiden, wie aus Wasser, unzersetzt umkristallisieren, wobei bemerkenswert ist, daß das halbe Molekül Wasser mit der Verbindung vereinigt bleibt. Da die so umkristallisierten Salze kleinere Säulchen bilden, erscheinen sie ziegelrot bis dunkelorangerot.

Da die Verbindung ein saures Salz vorstellt, so versuchte ich, durch Zusatz der berechneten Menge Ammoniak das neutrale Salz herzustellen, indessen ohne Erfolg. Ebensowenig konnte ich mittels Kalium- oder Natriumhydroxyd aus dem Ammoniumsalz ein Alkalisalz darstellen. Dagegen erhielt ich bei der Einwirkung von Pyridin in verschiedener Menge zwei andere Salze dieser Brenzkatechin-Molybdänsäure, nämlich ein Ammoniumpyridinsalz und ein Pyridinsalz:

$$\left[Mo\begin{matrix}O_3\\(C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]\begin{matrix}NH_4\\H\,.\,C_5H_5N\end{matrix} + {}^1/_2\,H_2O; \qquad \left[Mo\begin{matrix}O_3\\(C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]H_2\,.\,(C_5H_5N) + {}^3/_4\,H_2O.$$

Eigentümlicherweise bekommt man das letztere ammoniakfreie Salz durch Zusatz von wenig Pyridin (ein halbes Molekül auf ein Molekül des Salzes), dagegen das erstere, ammoniakhaltige, durch Zusatz von ein bis fünf Molekülen Pyridin. Der erstere Körper ist dunkelrotbraun mit etwas violett, der zweite ist orangegelb.

Fügt man zur wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes Chinolin, so bekommt man eine Chinolinammoniumverbindung in ziegelroten Kristallen, die einen Stich ins Violette zeigen:

$$\left[Mo\begin{matrix}O_3\\(C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]H_2\,.\,NH_3\,.\,C_9H_7N\,.$$

Dagegen erhält man durch Einwirkung von Tetramethylammoniumhydroxyd ein ammoniakfreies Salz dieser Base:

$$\left[Mo\begin{matrix}O_3\\(C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\N(CH_3)_4\end{matrix}$$

in prächtigen, goldgelben Blättchen. Denselben Körper erhält man auch direkt aus Molybdänsäure, Brenzkatechin und Tetramethylammoniumhydroxyd.

Durch Einwirkung von Piperidin bekommt man eine in tiefroten Säulen kristallisierende Piperidinverbindung.

Ich versuchte ferner, aus Kalium- bzw. Natriummolybdänaten und Brenzkatechin ein dem ersten Ammoniumsalz analoges oder andere derartige Verbindungen darzustellen, indessen ohne Erfolg.

Dagegen war das Pyridin ausgezeichnet befähigt, vorzüglich kristallisierte Brenzkatechin-molybdänate zu bilden. Zur Darstellung dieser Verbindungen erhitzte ich Molybdänsäureanhydrid mit einer

wäßrigen Lösung von Brenzkatechin und Pyridin etwa 20 Minuten am Rückflußkühler. Aus der hierbei entstehenden tiefroten Lösung scheiden sich dann die Salze aus. Diese sind je nach den Mengenverhältnissen der Komponenten verschieden zusammengesetzt (siehe die Einzelheiten hierüber im Versuchsteil).

Ich erhielt die folgenden Verbindungen, welche ich der Übersichtlichkeit halber sogleich in den ihnen vermutlich zukommenden Konstitutionsformeln schreibe:

I. Pyridinsalze der Monobrenzkatechin-molybdänsäure.

a) $\left[Mo\overset{O_3}{C_6H_4O_2}\right]H_2 \cdot C_5H_5N + 1^1/_2\,H_2O$.

Monopyridinsalz

Das Salz bildet orangerote Täfelchen. Eigentümlicherweise enthält diese Verbindung $1^1/_2$ Moleküle Wasser, während das aus dem Ammoniumsalz dargestellte Pyridinsalz (vgl. o. S. 17) nur $^3/_4$ Moleküle Wasser enthält. Aus heißem Wasser und auch Methylalkohol läßt sie sich umkristallisieren.

b) $\left[Mo\overset{O_3}{(C_6H_4O_2)}\right]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2$.

Dipyridinsalz

Die Verbindung scheidet sich als rotbraune kristallinische Kruste aus. Sie läßt sich aus heißem Wasser, sowie aus Methylalkohol unzersetzt umkrystallisieren.

II. Pyridinsalze der Dibrenzkatechin-molybdänsäure.

c) $\left[Mo\overset{O_2}{(C_6H_4O_2)_2}\right]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2$.

Das Salz bildet sechsseitige Täfelchen, die in dicker Schicht granatrot, in dünnerer hellrot erscheinen. Über die Konstitution dieses Salzes kann kein Zweifel bestehen, da es wasserfrei ist (vgl. das folgende).

Die drei folgenden Verbindungen enthalten auf ein Molekül Molybdänsäure mehr als zwei Moleküle Brenzkatechin:

d) $\left[Mo\overset{O_2}{(C_6H_4O_2)_2}\right]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2 + C_6H_4(OH)_2 + 2\,H_2O$.

e) $2\left(\left[Mo\overset{O_2}{(C_6H_4O_2)_2}\right]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2\right) + C_6H_4(OH)_2$.

f) $2\left(\left[Mo\overset{O_2}{(C_6H_4O_2)_2}\right]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2\right) + 3\,(C_6H_4(OH)_2) + 4\,H_2O$.

Die Verbindung d) bildet orangerote Nadeln, welche etwas dunkler gefärbt sind als Alizarin; das Salz e) bildet plattige Kristalle, welche im auffallenden Licht granatrot, im durchfallenden braungelb sind. Der Körper f) bildet vierseitige, gerade abgeschnittene dunkelorangerote Säulen.

Wie man sieht, enthält die Verbindung d) auf ein Molekül Molybdänsäure drei Moleküle Brenzkatechin und man könnte meinen, es liege ein Molybdänat vor, in dem drei Sauerstoffatome durch drei Brenzkatechinreste ersetzt sind:

$$\left[Mo\overset{O}{(C_6H_4O_2)_3}\right]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2 + 3\,H_2O\,.$$

Aber wie oben S. 16 schon ausgeführt, vermag das Brenzkatechin sich wie Wasser an Salze anzulagern, was unter anderem bei dem Pyridinsalz der Dibrenzkatechinato-kobaltosäure beobachtet wurde:

$$4\,([Co(C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2) \cdot C_6H_4(OH)_2\,.$$

Bei der genannten Verbindung d) kann daher ein Molekül Brenzkatechin auch in dieser Weise gebunden sein und ich habe deshalb die Verbindung oben so formuliert. Der Ersatz eines Sauerstoffatoms darf nur dann angenommen werden, wenn keine andere Möglichkeit besteht. Würden etwa die drei Moleküle Wasser, welche die Verbindung unter der Annahme einer Tribrenzkatechin-molybdänsäure enthält, sich unschwer verflüchtigen, so würde das für diese Annahme sprechen. Aber das Wasser dieser Verbindung verflüchtigt sich nicht im Vakuum über Schwefelsäure.

Bei den Verbindungen e) und f) habe ich diejenigen Moleküle Brenzkatechin, welche über zwei hinausgehen, ebenfalls als Anlagerungsmoleküle geschrieben, da auch bei diesen kein triftiger Grund sich dafür angeben läßt, daß sie Sauerstoff in den Molybdänaten ersetzen. Vielmehr sprechen folgende Umstände gegen diese Annahme.

Alle drei Verbindungen zeigen gegenüber der Dibrenzkatechinverbindung keine Farbvertiefung, was doch wohl bei weiterem Ersatz eines Sauerstoffatoms durch Brenzkatechin zu erwarten wäre.

Es erschien sodann möglich, daß beim Umkristallisieren der Verbindungen die „äußeren“ Brenzkatechinmoleküle abgespalten würden. Um hierüber ein Urteil zu bekommen, mußte zunächst festgestellt werden, wie sich hierbei diejenigen Verbindungen verhalten, bei welchen das Brenzkatechin sich zweifellos im Anion be-

findet. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, wieviel Molybdänsäure das Umkristallisationsprodukt je aus Wasser, Äthyl- und Methylalkohol enthält; hinzugefügt sind die Prozente Molybdänsäure welche der ursprünglichen Verbindung zukommen:

	% Molybdänsäure			
	der ursprüngl. Verbindung	der Umkristall. aus Wasser	der Umkristall. aus Methylalkohol	der Umkristall. aus Äthylalkohol
a)	39.98	40.00	41.81	35.46
b)	34.93	38.08	35.51	36.29
c)	28.56	29.85	27.94	30.70
e)	25.75	27.33	27.09	35.55
d)	22.14	Nicht analysiert	26.15	27.39
f)	20.41	Nicht analysiert	28.02	27.84

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß diejenigen Verbindungen, die nur im Anion Brenzkatechin enthalten, nämlich a), b) und c), aus Wasser und Methylalkohol im wesentlichen unverändert auskristallisieren. Dagegen sind die Umkristallisationen derjenigen, die „äußeres" Brenzkatechin enthalten, an Molybdänsäure reicher als die ursprünglichen Salze, und zwar liegt ihr Gehalt an Molybdänsäure meistens in der Nähe von dem der Verbindung c), welche zwei Brenzkatechinreste im Anion enthält. Dies ist bei d) und f) beim Umkristallisieren aus Methyl- und Äthylalkohol, bei e) beim Umkristallisieren aus Wasser und Methylalkohol der Fall. Man hat daher den Eindruck, als ob in der Tat die äußeren Brenzkatechinmoleküle abgespalten worden wären.

Des weiteren suchte ich die Frage, ob einzelne der Brenzkatechinmoleküle die Rolle von Anlagerungsmolekülen spielen, dadurch zu entscheiden, daß ich feststellte, wieviel Brenzkatechin beim Ausschütteln der wäßrigen Lösung der Verbindungen mit Äther von diesem aufgenommen wird. Hierzu mußte ich zunächst wiederum untersuchen, ob auch diejenigen Verbindungen, welche das gesamte Brenzkatechin im Anion enthalten, unter diesen Umständen Brenzkatechin an Äther abgeben. Dies ist in der Tat der Fall und infolgedessen führt auch dieser Weg nicht zu einem eindeutigen Ergebnis. Im einzelnen fand ich folgendes: Das Dipyridindibrenzkatechinato-molybdänat (Verbindung c) gibt an Äther rund 30% seines Gehalts an Brenzkatechin ab; in der wäßrigen Lösung des Salzes ist also ein Teil des Brenzkatechins aus dem Anion ausgewandert. Bei der Verbindung e) mit im ganzen zwei und einhalb

Molekülen Brenzkatechin gingen rund 56% des Brenzkatechins in den Äther, bei der Verbindung d) mit im ganzen drei Molekülen Brenzkatechin wurden 80% des Brenzkatechins vom Äther aufgenommen, und bei der Verbindung f) mit dreieinhalb Molekülen Brenzkatechin nahm der Äther rund 79% des Brenzkatechins auf.

Man sieht hieraus, daß je mehr Brenzkatechin in der Verbindung enthalten ist, um so mehr geht in den Äther und man kann hieraus nicht schließen, ob das Brenzkatechin im Anion enthalten war oder als äußeres Brenzkatechin in der Verbindung vorhanden war.

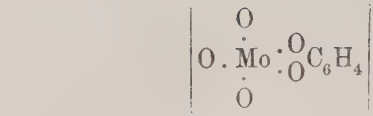
Ich erwähne noch, daß das Monopyridin-monobrenzkatechinato-molybdänat beim Ausschütteln mit Äther an diesen etwa 82% des Brenzkatechins abgibt, also in wäßriger Lösung weitgehend zersetzt ist.

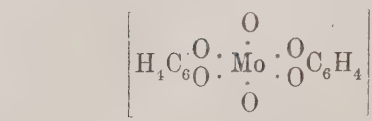
Für die Frage nach der Stellung der Brenzkatechinmoleküle kommt noch folgendes in Betracht: Wenn ein Brenzkatechinrest in der Verbindung zwei Koordinationsstellen besetzt, können nicht mehr als zwei Brenzkatechinreste eintreten, da sonst die Koordinationszahl des Molybdänatoms sechs überschreiten würde, was wenig wahrscheinlich ist, da das sechswertige Molybdän in der Mehrzahl derartiger Verbindungen keine höhere Koordinationszahl als sechs aufweist (vgl. hierüber auch S. 13). In solchen Komplexen besetzt das Brenzkatechin durchweg zwei Koordinationsstellen, während es in den oben erwähnten Anlagerungsverbindungen häufig nur eine einnimmt.

Aus diesen Gründen habe ich die drei Verbindungen e), d) und f), welche mehr als zwei Moleküle Brenzkatechin enthalten, als Pyridinsalze der Dibrenzkatechinato-molybdänsäure formuliert und die über zwei hinausgehenden Brenzkatechinmoleküle als Anlagerungsmoleküle geschrieben.

Auf dieselbe Weise wie die Pyridinverbindungen erhielt ich aus Molybdänsäure, Brenzkatechin und Tetramethylammoniumhydroxyd in wäßriger Lösung das oben schon erwähnte Tetramethylammoniumsalz der Monobrenzkatechin-molybdänsäure.

Was die Koordinationszahl des Molybdäns in diesen Verbindungen betrifft, so ist sie in den Monobrenzkatechinato-molybdänaten unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, daß das Brenzkatechin zwei Koordinationsstellen besetzt, gleich fünf und in den Dibrenzkatechinato-molybdänaten gleich sechs:





An dieser neuen Verbindungsklasse zeigt es sich wiederum, wie sehr die Sauerstoffatome des Brenzkatechins befähigt sind, sich mit Metallen zu vereinigen.

Es ist zu vermuten, daß das Brenzkatechin auch in anderen Metallsäuren Sauerstoff zu vertreten vermag.

Versuchsteil.

1. Ammoniummonobrenzkatechin-molybdänat.

(Vgl. oben S. 15.)

Wie schon oben S. 15 erwähnt, bekommt man dieses Salz aus wäßrigen Lösungen des gewöhnlichen Ammoniummolybdats, denen man auf ein Molekül von diesem ($12MoO_3 . 5(NH_4)_2O . 7H_2O$) sechs bis zwölf Moleküle Brenzkatechin zusetzt. Zur Darstellung verfährt man am besten folgendermaßen: Man löst 4.2 g Ammoniummolybdat in 10 ccm Wasser unter Erwärmen, filtriert die Lösung und fügt eine solche von 2.2 g Brenzkatechin in 5 ccm Wasser hinzu. Die entstandene dunkelrote Flüssigkeit läßt man über Schwefelsäure verdampfen, wobei sich die Verbindung ausscheidet. Die Ausbeute wird nicht wesentlich größer, wenn man in größeren Mengen als oben angegeben arbeitet. Man wäscht die Kristalle mit Wasser und trocknet sie über Chlorcalcium oder Schwefelsäure. Das Salz besitzt große Kristallisationskraft. Die Kristallform vgl. oben S. 15. Die Kristalle sind häufig zu Büscheln aggregiert. Das Salz läßt sich aus heißem Wasser, sowie aus heißem Methylalkohol und Äthylalkohol umkristallisieren. Hierdurch kann man es reinigen. Der Strich ist gelb.

Analysen:

Zur Bestimmung des Molybdäns wurde mit verdünnter Schwefelammoniumlösung einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, mit verdünnter Schwefelsäure Molybdäntrisulfid gefällt und dieses mit Wasser und zum Schluß mit

Alkohol ausgewaschen und im elektrischen Ofen vorsichtig zu Molybdänsäure geröstet (Filter allein veraschen).

0.6138 g Subst.: 0.3162 g MoO_3. — 0.2860 g Subst.: 0.1460 g MoO_3. — 0.3448 g „ 0.1764 g MoO_3. — 0.4552 g „ 0.2328 g MoO_3. — 0.5462 g „ 19.55 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 0.8284 g Subst.: 29.85 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 1.0588 g Subst.: 37.96 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 0.0788 g Subst : 0.0728 g CO_2. — 0.1043 g Subst.: 0.0972 g CO_2.

Aus Methylalkohol umkristallisiert:

0.1484 g Subst.: 0.0764 g MoO_3. — 0.3346 g Subst.: 12.27 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

Aus Äthylalkohol umkristallisiert:

0.1562 g Subst.: 0,0802 g MoO_3. — 0.1902 g Subst.: 6.99 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

$[MoO_3(C_6H_4O_2)]H \cdot NH_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ (280.1).

Ber.:	51.41 MoO_3	6.08 NH_3	25.72 C	
Gef.:	51.51 „	6.10 „	25.20 „	
	51.04 „	6.14 „	25.41 „	
	51.16 „	6.11 „		
	51.14 „	— „		
	51.48 „	6.24 „	(umkr. aus Methylalkohol)	
	51.34 „	6.26 „	(umkr. aus Äthylalkohol)	

0.7132 g Substanz gaben in schwefelsaurer Lösung an Äther 0.3320 g Brenzkatechin ab = 46.5 % Brenzkatechin. — 0.3000 g Substanz gaben in salzsaurer Lösung 0.1326 g Brenzkatechin ab = 44.2 % Brenzkatechin (vgl. hierüber oben S. 16). Berechnet sind 39.2 % Brenzkatechin.

2. Ammonium-pyridin-monobrenzkatechin-molybdänat.

(Vgl. oben S. 17.)

Löst man ein Molekül des Ammoniumkörpers Nr. 1 in wenig Wasser und fügt 1 bis 5 Moleküle Pyridin hinzu, so erhält man einen braunroten Körper mit einem Stich ins Violette. Die Kristalle sind Nadeln, die zu sehr harten Halbkugeln aggregiert sind. Die aus Lösungen mit mehr als zwei Molekülen Pyridin müssen zur Beseitigung der dicken Mutterlauge auf Ton aufgestrichen und nachher mit Wasser und Alkohol gewaschen werden. Der Strich ist rotbraun bis violett. Das Salz löst sich leicht in Wasser, ebenso in Methylalkohol, in Äthylalkohol etwas schwerer. Bei der Umkristallisation aus Wasser erhält man den orangeroten Pyridinkörper Nr. 5. Aus Äthylalkohol ist er unzersetzt umkristallisierbar. Aus Methylalkohol kristallisiert ein Gemenge der ursprünglichen Verbindung mit dem Pyridinkörper Nr. 5.

Analysen:

0.4080 g Subst.: 0.1634 g MoO_3. — 0.3040 g Subst.: 0.1226 g MoO_3. — 0.1530 g „ 0.0620 g MoO_3. — 0.2782 g „ 0.1124 g MoO_3. — 0.2164 g „ 0.3000 g CO_2. — 0.2450 g Subst.: 0.3310 g CO_2. —

0.7570 g Subst.: a) 39.87 ccm $^1/_{10}$ n-HCl[1]), b) 21.21 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.[1]) —
0.4220 g „ a) 22.58 ccm $^1/_{10}$ n-HCl, b) 13.23 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. —
0.5024 g „ a) 26.58 ccm $^1/_{10}$ n-HCl, b) 13.60 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. —
0.9382 g „ a) 50.50 ccm $^1/_{10}$ n HCl, b) 23.28 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

$$\left[Mo\begin{matrix}O_3\\C_6H_4O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\,.\,NH_3\\H\,.\,C_5H_5N\end{matrix} + {}^1/_2H_2O \quad . \quad (359.3).$$

Ber.:	40.10	MoO_3	36.75	C	4.74	NH_3	22.00 C_5H_5N
Gef.:	40.05	„			4.19	„	22.15 „
	40.33	„	37.82	„	3.77	„	24.78 „
	40.59	„	36.86	„	4.40	„	21.39 „
	40.40	„			4.94	„	19.61 „

3. Ammonium-chinolin-monobrenzkatechin-molybdänat.

(Vgl. oben S. 17.)

Man erhält diese Verbindung, indem man auf ein Molekül des Ammoniumsalzes Nr. 1 drei bis fünf Moleküle Chinolin einwirken läßt. Zur Darstellung löst man 2.8 g des Ammoniumkörpers unter gelindem Erwärmen in Wasser auf und fügt 4 bis 6.5 ccm Chinolin hinzu. Aus der Mischung scheidet sich allmählich ein Öl ab, aus dem dann im Laufe von 24 Stunden die Verbindung auskristallisiert. Man erhält so kleine Kristalle, die noch von sehr viel Mutterlauge umgeben sind und beinahe schwarz aussehen. Auf Ton gebracht und mit Alkohol gewaschen, werden sie alsbald hellrot. Unter dem Mikroskop erscheinen diese als etwas plattige, vierseitige, schlecht begrenzte Säulen von leuchtend orangeroter Farbe. Der Strich ist orangerot. Der Körper läßt sich unzersetzt aus Wasser, Athyl- und Methylalkohol umkristallisieren.

Analysen:

0.1856 g Subst.: 0.0674 g MoO_3. — 0.1612 g Subst.: 0.0582 g MoO_3. —
0.2364 g „ 0.0842 g MoO_3. — 0.2903 g „ 0.1062 g MoO_3. —
0.1234 g „ 0.2076 g CO_2. — 0.1422 g „ 0.2382 g CO_2. —
0.1004 g „ 6.0 ccm N (14° und 737 mm).

[1]) Zur Bestimmung des Pyridins und des Ammoniaks wurden zuerst beide zusammen aus alkalischer Lösung abdestilliert und zusammen mit Methylorange als Indikator titriert. Hierauf wurde das Destillat behufs Zerstörung des Ammoniaks mit einer Lösung von 1 ccm Brom in 15 ccm 50 %iger Natronlauge versetzt und der Kolben unter zeitweiligem Umschütteln eine halbe Stunde stehen gelassen. Dann wird das Pyridin wie gewöhnlich abdestilliert und titriert. Blinde Versuche zeigten, daß das Verfahren zu guten Ergebnissen führt; z. B. verbrauchten 0.7656 g $H_2SnCl_6\,.\,(Pyr)_2$ und 0.2242 g NH_4Cl bei der ersten Destillation: 70.65 ccm $^1/_{10}$ n-HCl, bei der zweiten Destillation: 28.42 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

Gefunden: 29.34 % Pyridin und 32.08 % NH_3.
Berechnet: 32.14 „ „ „ 31.41 „ „

$[MoO_3(C_6H_4O_2)]H_2 . C_9H_7N . NH_3$ (400.2).

Ber.:	35.99	MoO_3	44.98	C	7.00 N
Gef.:	36.31	„	45.78	„	6.83 „
	36.10	„	45.70	„	
	35.61	„			
	36.58	„			

Umkristallisation aus Methylalkohol:

0.0892 g Subst.: 0.0328 g MoO_3 = 36.69 MoO_3.

4. Tetramethylammonium-monobrenzkatechin-molybdänat.

(Vgl. oben S. 17.)

Diese Verbindung kann man sowohl vom Ammoniumkörper Nr. 1 aus, als auch durch Erhitzen von Molybdänsäure mit Brenzkatechin und Tetramethylammoniumhydroxyd darstellen. Kocht man Molybdänsäure, Brenzkatechin und Tetramethylammoniumhydroxyd in molekularen Verhältnissen von 1 : 1 : 1 oder 1 : 2 : 1 mit wenig Wasser am Rückflußkühler, so erhält man diese Verbindung. Zur Darstellung löste ich 4.2 g Molybdänsäureanhydrid, 3.3 g Brenzkatechin mit 27 g einer 10%igen Tetramethylammoniumhydroxydlösung in 30 ccm Wasser durch halbstündiges Kochen am Rückflußkühler. Man filtriert und läßt an der Luft verdunsten. Das Salz bildet prächtige, goldgelbe, glänzende Blättchen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als vierseitige, zum Teil quadratische, aber auch sechsseitige dünne Blättchen von hellgelber Farbe. Der Strich ist gelb. Dieselbe Verbindung erhält man auch aus dem Ammoniumkörper Nr. 1, wenn man auf ein Molekül dieses ein Molekül Tetramethylammoniumhydroxyd einwirken läßt. Zur Darstellung löst man 2.8 g des Salzes Nr. 1 in 10 ccm Wasser auf und fügt 9 g einer 10%igen Tetramethylammoniumhydroxydlösung hinzu. So erhält man das Salz reiner als nach der ersten Methode. Es ist in Wasser leicht, in Methylalkohol schwer und in Äthylalkohol sehr schwer löslich. Nur aus Wasser kann man es umkristallisieren, es wird so gereinigt.

Analysen:

0.1874 g Subst.: 0.0820 g MoO_3. — 0.1226 g Subst.: 0.0536 g MoO_3. —
0.2504 g „ 0.1120 g MoO_3. — 0.2254 g „ 0.1004 g MoO_3. —
0.1885 g „ 0.2562 g CO_2. — 0.0936 g „ 0.1262 g CO_2. —
0.2262 g „ 8.5 ccm N (22° u. 734 mm). — 0.1398 g Subst.: 5.2 ccm N (15° u. 733 mm).

Aus Wasser umkristallisiert:

0.4270 g Subst.: 0.1896 g MoO_3. — 0.0709 g Subst.: 0.0312 g MoO_3.

$$\left[Mo\begin{matrix}O_3\\(C_6H_4O_2)\end{matrix}\right]\begin{matrix}H\\N(CH_3)_4\end{matrix} \qquad (327.2).$$

Ber.:	44.01	MoO_3	36.68	C	4.28 N
Gef.:	43.76	„	37.07	„	4.20 „
	43.72	„	36.77	„	4.25 „
	44.70	„			
	44.54	„			
	43.39	„	(umkristallisiert)		
	44.01	„	„		

5. Pyridin-monobrenzkatechin-molybdänat.

(Vgl. oben S. 18.)

Diese Verbindung erhält man einerseits aus dem Ammoniumsalz Nr. 1 durch Einwirkung von Pyridin (auf ein Molekül des Ammoniumsalzes 0.5 Moleküle Pyridin); andererseits durch Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid mit Brenzkatechin und Pyridin in wäßriger Lösung und zwar bei den molekularen Verhältnissen von Molybdänsäure: Brenzkatechin: Pyridin = 1 : 1 : 2 bis 3 oder = 1 : 2 : 0.5 bis 3. Zur Darstellung aus dem Ammoniumsalz löst man 2.8 g desselben in 10 ccm Wasser, fügt 0.4 ccm Pyridin hinzu, erwärmt auf dem Wasserbad und läßt kristallisieren. Zur Darstellung aus Molybdänsäureanhydrid erhitzt man 1.4 g von diesem mit 1.1 g Brenzkatechin, 1.6 ccm Pyridin (1 : 1 : 2) mit 50 ccm Wasser 20 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden, filtriert die tiefrote Lösung und läßt an freier Luft verdunsten. Man wäscht die ausgeschiedenen Kristalle mit kaltem Wasser und trocknet über Chlorcalcium oder Schwefelsäure. Das Salz ist prächtig orangerot.[1]) Unter dem Mikroskop beobachtet man gelbe, sehr lange schmale Täfelchen oder Nadeln, die zu Büscheln aggregiert sind. Der Strich ist leuchtend orange. Schmelzpunkt 60°.

Analysen:

I. Salz aus Lösungen der Komponenten im molekularen Verhältnis: 1 : 1 : 2.

0.2692 g Subst.: 0.1070 g MoO_3. — 0.1762 g Subst.: 0.0722 g MoO_3. —
0.3184 g „ 8.9 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.[2]) — 0.3290 g Subst.: 9.5 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

II. Salz aus Lösungen der Komponenten im molekularen Verhältnis: 1 : 2 : 2.

0.2144 g Subst.: 0.0856 g MoO_3. — 0.1563 g Subst.: 0.0626 g MoO_3. —
0.1166 g „ 0.0464 g MoO_3. — 0.2442 g „ 7.2 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. —
0.2412 g „ 6.7 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 0.1014 g Subst.: 0.1356 g CO_2.

[1]) Aus einer Lösung 1 : 2 : 2 erhielt ich das Salz in gelbbraunen Nadeln, die zu Halbkugeln aggregiert waren.

[2]) Pyridinbestimmung, s. *Z. anorg. Chem.* **80** (1913), 428 und **96** (1916), 122.

III. Salz aus dem Ammoniumkörper Nr. 1 mit Pyridin dargestellt: 0.1202 g Subst.: 0.0500 g MoO_3. — 0.1736 g Subst.: 5.33 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.

$[MoO_3(C_6H_4O_2)]H_2.C_5H_5N + 1^1/_2H_2O$ (360.2).

Ber.:	39.98	MoO_3	21.95	C_5H_5N	36.66 C
Gef. I:	39.75	„	22.14	„	— „
	40.88	„	22.80	„	— „
II:	39.93	„	23.30	„	36.47 „
	40.05	„	21.96	„	— „
	39.80	„	—	„	— „
III:	41.60	„	24.27	„	— „

Umkristallisation der Verbindung (s. oben S. 18 u. 19).

a) 0.1900 g des beim Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Wasser (auf 5 g Salz 10 ccm Wasser) erhaltenen Salzes lieferten 0.0760 g MoO_3 = 40.00% MoO_3.

b) 0.1234 g des beim Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Methylalkohol erhaltenen Salzes (auf 5 g Salz 10 ccm Alkohol), lieferten 0.0516 g MoO_3 = 41.81% MoO_3. — 0.2592 g Substanz verbrauchten 7.17 ccm $^1/_{10}$ n-HCl = 22.12% Pyridin.

c) 0.1114 g des beim Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Äthylalkohol erhaltenen Salzes lieferten 0.0386 g MoO_3 = 35.46% MoO_3.

Ausätherung des Brenzkatechins (s. oben S. 20).

0.2512 g ergaben beim Ausschütteln der wäßrigen nicht angesäuerten Lösung 0.0630 g Brenzkatechin = 25.08% Brenzkatechin = 82% des Gesamtbrenzkatechingehalts.

6. Dipyridin-monobrenzkatechin-molybdänat.

(Vgl. oben S. 18.)

Diese Verbindung erhält man ohne Beimengung der vorhergehenden nur bei ziemlich großem Überschuß von Pyridin, nämlich bei Verwendung von 10 bis 20 Molekülen davon auf je ein Molekül Molybdänsäureanhydrid und Brenzkatechin. Zur Darstellung erhitzt man 1.4 g Molybdänsäureanhydrid, 1.1 g Brenzkatechin und 15.8 g Pyridin (1 : 1 : 20) mit 25—30 ccm Wasser eine halbe Stunde am Rückflußkühler, filtriert und läßt an der Luft verdampfen. Es scheidet sich eine körnige, kristallinische, festhaftende, rotbraune Kruste aus. Unter dem Mikroskop sieht man lange, rechtwinklige Tafeln von braungelber Farbe. Man wäscht mit kaltem Wasser und trocknet über Chlorcalcium oder Schwefelsäure. Der Strich ist orangerot. Schmelzpunkt 147°.

Analysen:

0.7674 g Subst.: 0.2706 g MoO_3. — 0.4864 g Subst.: 0.1711 g MoO_3. —
0.1270 g „ 0.0453 g „ — 0.2218 g „ 0.0788 g „ . —
0.3000 g „ 0.1076 g „ — 0.0422 g „ 4.7 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. —

0.1584 g Subst.: 8.0 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 0.3415 g Subst.: 17.55 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 0.0932 g „ 0.1622 g CO_2. — 0.1630 g Subst.: 0.2708 g CO_2.

$[MoO_3(C_6H_4O_4)]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2$ (412.2).

Ber.:	34.93	MoO_3	38.36	C_5H_5N	46.60 C
Gef.:	35.26	„	39.90	„	47.48 „
	35.18	„	38.30	„	45.32 „
	35.67	„	40.6	„	
	35.60	„			
	35.86	„			

Umkristallisation der Verbindung:

a) Aus heißem Wasser[1]) erhält man eine Gemenge dieser Verbindung mit dem Monopyridin-monobrenzkatechin-molybdänat Nr. 5.:

0.3246 g Subst.: 0.0368 g MoO_3 = 38.08 % MoO_3.

b) 0.1622 g des beim Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Methylalkohol erhaltenen Salzes ergaben 0.0576 g MoO_3 = 35.51 % MoO_3.

c) 0.1014 g des beim Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Äthylalkohol erhaltenen Salzes ergaben 0.0360 g MoO_3 = 35.50 % MoO_3.

Der zu hohe Molybdänsäuregehalt bei a) und c) zeigt, daß etwas von der Verbindung Nr. 5 beigemischt war. (Vgl. oben S. 20.)

7. Dipyridin-dibrenzkatechin-molybdänat.

(Vgl. oben S. 18.)

Diese Verbindung kristallisiert aus Lösungen aus, welche auf ein Molekül Molybdänsäure zwei Moleküle Brenzkatechin und fünf bis zehn Moleküle Pyridin enthalten. Zur Darstellung erhitzt man 1.4 g Molybdänsäureanhydrid, 2.2 g Brenzkatechin mit 4 g Pyridin und 25—50 ccm Wasser eine halbe Stunde am Rückflußkühler. Man läßt dann die filtrierte Lösung an freier Luft verdampfen. Man wäscht das ausgeschiedene Salz mit kaltem Wasser und trocknet über Chlorcalcium oder Schwefelsäure. Kristallform und Farbe s. oben S. 18. Der Strich ist gelbbraun. Schmelzpunkt 137°.

Analysen:

0.1576 g Subst.: 0.0456 g MoO_3. — 0.2828 g Subst.: 0.0810 g MoO_3. — 0.3526 g „ 0.1021 g „ — 0.2028 g „ 8.1 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 0.2582 g „ 10.4 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 0.2769 g Subst.: 10.9 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 0.1384 g „ 0.2684 g CO_2.

$[MoO_2 \cdot (C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot (C_5H_5N)$ (504.2).

Ber.:	28.56	MoO_3	31.36	C_5H_5N	52.38 C
Gef.:	28.93	„	31.57	„	52.90 „
	28.64	„	31.83	„	
	28.96	„	31.12	„	

[1]) 5 g Salz in 10 ccm H_2O.

Umkristallisation der Verbindung:

a) 0.4134 g des beim Umkristallisieren aus heißem Wasser erhaltenen Salzes lieferten 0.1234 g MoO_3 = 29.84 % MoO_3

b) 0.2670 g des beim Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol erhaltenen Salzes ergaben 0.0746 g MoO_3 = 27.94 % MoO_3.

c) 0.4326 g des beim Umkristallisieren aus heißem Äthylalkohol erhaltenen Salzes ergaben 0.1328 g MoO_3 = 30.70 % MoO_3. (Vgl. oben S. 19.)

8. Dipyridin-dibrenzkatechin-molybdänat + Brenzkatechin.

(Vgl. oben S. 18.)

Man bekommt das Salz beim molekularen Verhältnis von einem Molekül Molybdänsäure, drei Molekül Brenzkatechin und drei Molekül Pyridin. Man erhitzt 1.4 g Molybdänsäureanhydrid, 3.3 g Brenzkatechin und 2.4 g Pyridin mit 50 ccm Wasser eine halbe Stunde am Rückflußkühler. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein dunkelrotes dickes Öl ab, aus welchem bei längerem Stehen die Verbindung in dunkelorangeroten Nadeln auskristallisiert. Um die Kristalle von dem Öl zu befreien, streicht man sie auf Ton auf, läßt sie dort abtrocknen und wäscht sie dann mit kaltem Wasser. Schließlich trocknet man über Schwefelsäure. Das Salz verliert auch im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser. Der Strich ist gelbbraun. Schmelzpunkt 53°.

Analysen:

0.2398 g Subst.: 0.0532 g MoO_3. — 0.2474 g Subst.: 0.0554 g MoO_3. —
0.1038 g „ 0.0234 g „ — 0.0910 g „ 0.0206 g „ —
0.3782 g „ 0.0834 g „ — 0.2404 g „ 7.35 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. —
0.1384 g „ 0.2650 g CO_2. — 0.0936 g Subst.: 0.1788 g CO_2.

$[MoO_2(C_6H_4O_2)_2]H_2.(C_5H_5N)_2.C_6H_4(OH)_2 + 2H_2O$ (650.3).

Ber.:	22.14	MoO_3	24.31	C_5H_5N	51.69 C
Gef.:	22.18	„	24.19	„	52.24 „
	22.39	„	—	„	52.11 „
	22.54	„			
	22.64	„			
	22.05	„			

Umkristallisation der Verbindung:

a) Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser erhielt ich eine zähe, lackartige, nicht analysierbare Abscheidung.

b) 0.4688 g des beim Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Methylalkohol erhaltenen Salzes ergaben 0.1266 g MoO_3 = 26.15 % MoO_3.

c) 0.2446 g des beim Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Äthylalkohol erhaltenen Salzes ergaben 0.0670 g MoO_3 = 27.39% MoO_3. (Vgl. oben S. 19.)

Ausätherung des Brenzkatechins:

0.0306 g des Salzes ergaben beim Ausschütteln mit Äther der wäßrigen, nicht angesäuerten Lösung 0.0126 g Brenzkatechin = 41.18% Brenzkatechin = 80.3% des Gesamtbrenzkatechins. (Vgl. oben S. 20.)

9. 2(Dipyridin-dibrenzkatechin-molybdänat) + 1 Brenzkatechin.

(Vgl. oben S. 18.)

Wenn man genau dieselben Mengen Molybdänsäureanhydrid usw. nimmt wie beim vorhergehenden Salz, aber 100 ccm Wasser, so erhält man diese Verbindung. Man bekommt diese aber auch bei den molekularen Verhältnissen: ein Molekül Molybdänsäure, drei Moleküle Brenzkatechin, fünf bis zehn Moleküle Pyridin. Hierbei nimmt man auf 1.4 g Molybdänsäureanhydrid 50 bis 100 ccm Wasser. Beim Erkalten der filtrierten Lösung findet zunächst wieder die Abscheidung eines Öles statt, innerhalb dessen die Kristalle der in der Überschrift genannten Verbindung sich bilden. Man verfährt mit ihnen wie beim vorhergehenden Salz beschrieben wurde. Das Salz bildet entweder vierseitig schiefwinklige Platten, die strahlenförmig angeordnet sind, oder einzelne kurze vierseitige rechtwinklige Säulen mit aufgesetzter kurzer Pyramide. Die Farbe siehe oben S. 19. Der Strich ist hellbraungelb. Schmelzpunkt 142°.

Analysen:

0.5068 g Subst.: 0.1290 g MoO_3. — 0.1350 g Subst.: 0.0345 g MoO_3. —
0.2846 g „ 0.0740 g „ — 0.0966 g „ 0.0249 g „ —
0.0570 g „ 0.0148 g „ — 0.1488 g „ 0.0388 g „ —
0.3660 g „ 13.26 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. — 1.1560 g Subst.: 38.7 ccm $^1/_{10}$ n-HCl. —
0.1160 g „ 0.2296 g CO_2. — 0.0866 g Subst.: 0.1700 g CO_2.

$$2\left([MoO_2(C_6H_4O_2)_2]H_2.(C_5H_5N)_2\right) + C_6H_4(OH)_2 \qquad (1118.5).$$

Ber.:	25.75	MoO_3	28.27	C_5H_5N	53.66 C
Gef.:	25.45	„	28.6	„	54.00 „
	25.56	„	26.59	„	53.55 „
	26.04	„			
	25.67	„			
	25.96	„			
	26.07	„			

Umkristallisation der Verbindung (vgl. oben):

a) 0,3000 g des beim Umkristallisieren der Verbindung aus heißem Wasser erhaltenen Salzes lieferten 0.0820 g MoO_3 = 27.33 % MoO_3.

b) 0.3558 g des beim Umkristallisieren mit heißem Methylalkohol erhaltenen Salzes ergaben 0.0964 g MoO_3 = 27.09 % MoO_3.

c) Aus Äthylalkohol erhält man ein an Molybdänsäure wesentlich reicheres Umkristallisationsprodukt. Dieses bildet strahlig-radförmige Aggregate und zeigt Dichroismus.

0.1390 g Subst. ergaben 0.0494 g MoO_3 = 35.54 % MoO_3.

Ausätherung des Brenzkatechins:

0.3811 g der Verbindung gaben in wäßriger, nicht angesäuerter Lösung an Äther 0.1052 g Brenzkatechin ab = 27.60 % Brenzkatechin = 56.1 % des Gesamtbrenzkatechins (vgl. auch oben S. 20).

10. 2(Dipyridin-dibrenzkatechin-molybdänat) + 3 Brenzkatechin.

(Vgl. oben S. 18.)

Durch Steigerung der Menge des Brenzkatechins gelangt man zu diesem Salz. Man nimmt auf ein Molekül Molybdänsäure fünf Moleküle Brenzkatechin und drei bis zehn Moleküle Pyridin, muß aber mit bestimmten Mengen Wasser arbeiten. Man erhitzt 1.4 g Molybdänsäureanhydrid und 5.5 g Brenzkatechin entweder mit 8.0 g Pyridin (1 : 5 : 10) und 100 ccm Wasser oder mit 4.0 g Pyridin und 50—100 ccm Wasser, oder schließlich 2.4 g Pyridin und 50 ccm Wasser eine halbe Stunde am Rückflußkühler. Es scheidet sich wiederum ein Öl aus, in welchem nach ein bis zwei Tagen die Kristalle auftreten. Man reinigt sie, wie bei den beiden vorhergehenden Salzen angegeben ist. Kristallform und Farbe vgl. oben S. 19. Der Strich ist gelbbraun. Schmelzpunkt 138°.

Analysen:

0.2180 g Subst.: 0.0450 g MoO_3. — 0.4942 g Subst.: 0.1024 g MoO_3. —
0.2096 g „ 0.0426 g MoO_3. — 0.3210 g „ 0.0654 g MoO_3. —
0.2178 g „ 0.0446 g MoO_3. — 0.3038 g „ 8.92 ccm $^1/_{10}$ n-HCl.
0.0788 g „ 0.1512 g CO_2.

$2\left([MoO_2(C_6H_4O_2)_2]H_2 \cdot (C_5H_5N)_2\right) \cdot 3\left(C_6H_4(OH)_2\right) + 4\,H_2O$ (1410.7).

Ber.:	20.41 MoO_3	22.41 C_5H_5N	52.76 C
Gef.:	20.64 „	23.22 „	52.35 „
	20.72 „		
	20.32 „		
	20.37 „		
	20.48 „		

Umkristallisation der Verbindung:

a) Bei dem Versuch, diese Verbindung aus heißem Wasser umzukristallisieren, erhält man eine lackartige Abscheidung.

b) 0.1770 g aus Methylalkohol umkristallisiertes Salz ergaben 0.0496 g MoO_3 = 28.02% MoO_3.

c) 0.1566 g des beim Umkristallisieren aus heißem Äthylalkohol erhaltenen Salzes ergaben 0.0436 g MoO_3 = 27.84% MoO_3 (vgl. oben S. 19).

Ausätherung des Brenzkatechins:

0.0740 g des Salzes gaben in wäßriger, nicht angesäuerter Lösung 0.0318 g Brenzkatechin an den Äther ab = 42.97% Brenzkatechin = 78.7% des Gesamtbrenzkatechins.